

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

---

Année 1898-1899

THÈSE

N° 4

POUR

L'obtention du Diplôme Supérieur de Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe

*Présentée et soutenue le 8 juillet 1899*

---

SUR

DE

NOUVEAUX COMPOSÉS CONTENANT UN MÉTAL  
ET PLUSIEURS HALOGENES DIFFÉRENTS

PAR

**LENORMAND, Camille**

Né à Sainte-Gauburge-sur-Rille (Orne), le 16 avril 1861

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE TOURS

---

Jury : MM. { JUNGFLEISCH, Président.  
VILLIERS-MORIAMÉ, Professeur.  
OUVRARD, Agrégé.

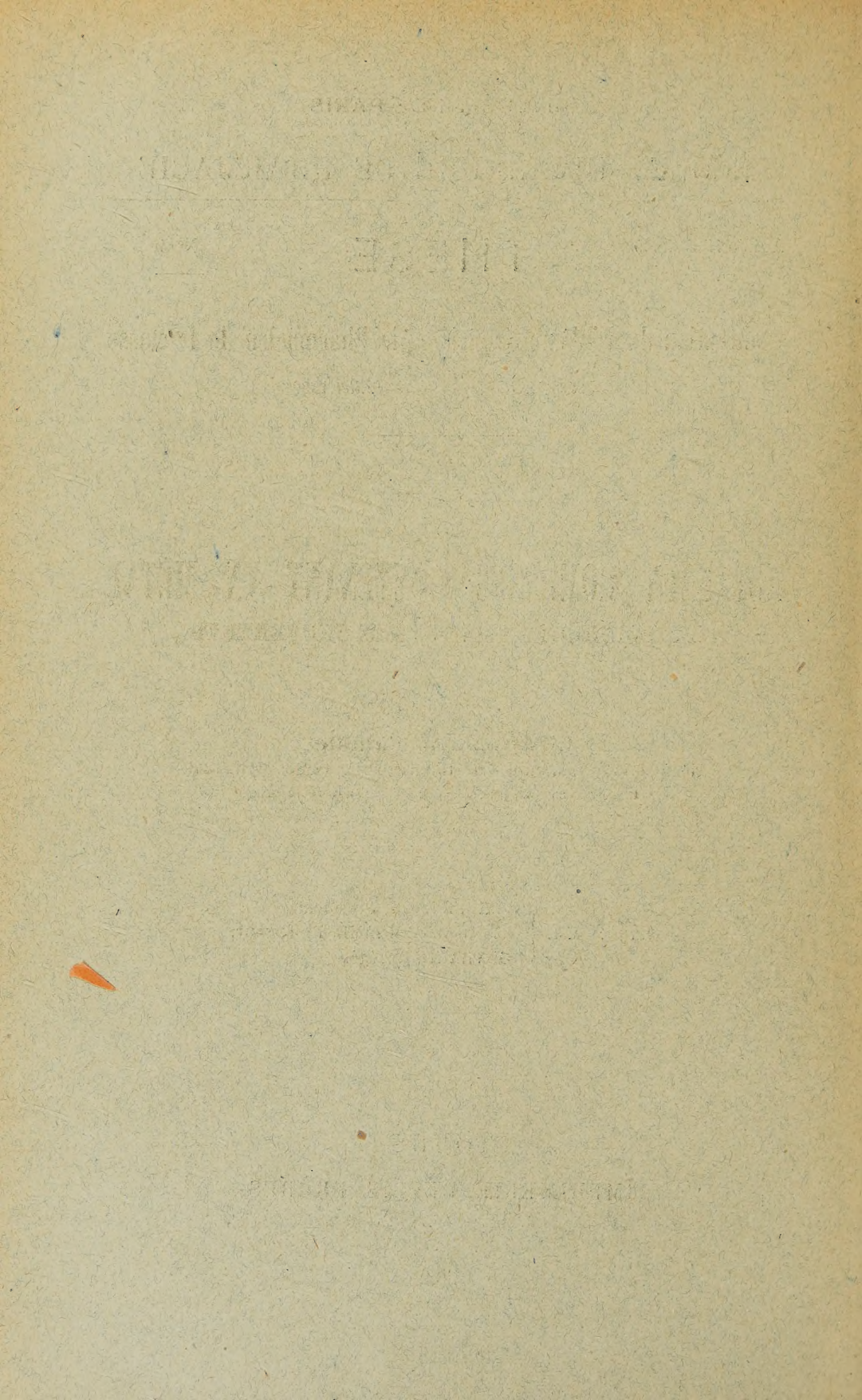
---

TOURS

IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES

6, RUE GAMBETTA, 6

1899



UNIVERSITÉ DE PARIS

---

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

---

Année 1898-1899

THÈSE

N° 4

POUR

L'obtention du Diplôme Supérieur de Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe

*Présentée et soutenue le 8 juillet 1899*

---

SUR

DE

NOUVEAUX COMPOSÉS CONTENANT UN MÉTAL  
ET PLUSIEURS HALOGENES DIFFÉRENTS

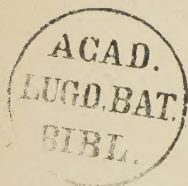
PAR

**LENORMAND, Camille**

Né à Sainte-Gauburge-sur-Rille (Orne), le 16 avril 1861

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE TOURS

Jury : MM. { JUNGFLEISCH, Président.  
VILLIERS-MORIAMÉ, Professeur.  
OUVRARD, Agrégé.



---

TOURS

IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES

6, RUE GAMBETTA, 6

---

1899

# PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

- MM. G. PLANCHON, Directeur, O. ✱, ✪ I.  
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, C. ✱, ✪ I.  
E. MADOUË, Secrétaire, ✪ I.

## PROFESSEURS

- |                                                        |                            |
|--------------------------------------------------------|----------------------------|
| MM. PLANCHON, O. ✱, ✪ I.....                           | Matière médicale.          |
| A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, C. ✱, ✪ I..... | Zoologie.                  |
| RICHE, O. ✱, ✪ I.....                                  | Chimie minérale.           |
| JUNGFLEISCH, ✱, ✪ I.....                               | Chimie organique.          |
| LE ROUX, O. ✱, ✪ I.....                                | Physique.                  |
| BOUCHARDAT, ✱, ✪ I.....                                | Hydrologie et minéralogie. |
| PRUNIER, ✪ I.....                                      | Pharmacie chimique.        |
| MOISSAN, Membre de l'Institut, O. ✱, ✪ I.              | Toxicologie générale.      |
| GUIGNARD, Membre de l'Institut, ✱, ✪ I.                | Botanique.                 |
| VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ I.....                             | Chimie analytique.         |
| BOURQUELOT, ✪ I.....                                   | Pharmacie galénique.       |
| BEAUREGARD, ✱, ✪ I.....                                | Cryptogamie.               |

*Directeur et professeur honoraire* : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O. ✱, ✪ I.  
*Professeurs honoraires* : MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O. ✱, ✪ I.  
MARCHAND, ✪ I.

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

- |                  |                     |
|------------------|---------------------|
| MM. LEIDIÉ, ✪ I. | MM. BERTHELOT, ✪ A. |
| GAUTIER, ✪ A.    | RADAIS, ✪ A.        |
| OUVRARD, ✪ I.    |                     |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

- |                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| MM. GRIMBERT.....     | Chimie générale.   |
| LEXTREIT, ✪ I.....    | Chimie analytique. |
| PERROT, ✪ A.....      | Micrographie.      |
| QUESNEVILLE, ✪ I..... | Physique.          |
- Chef du Laboratoire des examens pratiques* : M. CHASTAING, ✪ I.  
*Bibliothécaire* : M. DORVEAUX, ✪ I.

A

**MONSIEUR G. PLANCHON**

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE  
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

---

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

**MONSIEUR E. JUNGFLEISCH**

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE  
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

---

A MON PREMIER MAITRE

**MONSIEUR G. LECHARTIER**

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE RENNES  
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT



## INTRODUCTION

On entend par composés contenant un métal et plusieurs halogènes différents ceux qui résultent de l'union de ce métal avec plusieurs atomes de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, associés ensemble de façon à former des combinaisons mixtes.

Ces sortes de combinaisons sont théoriquement assez nombreuses, car elles ont pour point de départ tous les métaux et tous les métalloïdes qui ont la propriété de donner, avec un même halogène, au moins deux combinaisons définies. C'est ainsi que le phosphore et le mercure, par exemple, qui ont la faculté de former avec le chlore deux combinaisons,  $\text{PCl}^3$ ,  $\text{PCl}^5$  et  $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$ ,  $\text{HgCl}^2$ , pourront, si l'on s'adresse à leur première combinaison  $\text{PCl}^3$ ,  $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$ , donner avec le brome et l'iode une nouvelle combinaison mixte et maxima de la forme :  $\text{PCl}^3\text{Br}^2$ ,  $\text{HgClBr}$  ou  $\text{PCl}^3\text{I}^2$ ,  $\text{HgClI}$ .

Théoriquement, avons-nous dit, ces composés existent en assez grand nombre ; mais, en fait, peu sont connus,

car le nombre de ceux qui ont été étudiés s'élève à une dizaine au plus. On connaît plusieurs chlorobromures et chloriodures, mais on ne connaît qu'un seul fluorochlorure, le  $\text{PCl}^3\text{Fl}^2$ , un seul iodobromure, le  $\text{HgBrI}$ .

Ces combinaisons n'ont pas été obtenues en fixant simultanément les différents halogènes sur les métaux ou sur les métalloïdes. Leurs auteurs, pour les produire, ont généralement suivi une méthode qui consiste à fixer sur une combinaison halogénée au minimum déjà connue, un autre halogène, dont l'affinité pour les métaux est inférieure à celle de l'halogène déjà fixé.

Cependant il y a des exceptions à cette règle, car plusieurs composés, comme le trichlorobromure de carbone  $\text{CCl}^3\text{Br}$  et le trichlorobromure de silicium  $\text{SiCl}^3\text{Br}$ , par exemple, ont été obtenus par voie détournée.

Dans ce travail, où nous avons réussi à produire et à étudier trois nouveaux de ces sortes de composés : un chlorobromure ferrique  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4\text{Br}^2$ , un chloriodure stannique  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$ , un bromiodure stannique  $\text{SnBr}^2\text{I}^2$ , puis à compléter l'étude d'un quatrième, le chlorobromure d'étain  $\text{SnCl}^2\text{Br}^2$ , nous avons fait agir le brome et l'iode sur les protochlorures de fer et d'étain purs et anhydres et l'iode sur le protobromure d'étain pur et anhydre.

Avant d'aborder notre sujet, nous tenons à adresser à notre maître M. le Professeur E. Jungfleisch un juste hommage de notre respect et de notre reconnaissance, pour les savants conseils qu'il a bien voulu nous donner pendant les quelques mois qu'il nous a été donné de

rester dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de notre thèse.

Notre reconnaissance est également acquise à M. le Professeur G. Lechartier, Doyen de la Faculté des Sciences de Rennes, notre premier maître. Qu'il veuille bien recevoir ici l'assurance des respectueux remerciements de son ancien préparateur.

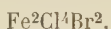
---



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# I

## SUR UN CHLOROBROMURE DE FER ANHYDRE



Pour essayer l'action du brome sur le protochlorure de fer anhydre, j'ai employé du brome pur, distillé sur l'acide sulfurique, et du protochlorure de fer obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur le fer porté au rouge dans une cornue de grès.

Le brome bien sec à la température ordinaire et à la pression normale agit très lentement, sans élévation notable de température, sur le protochlorure de fer anhydre, et il est probable qu'au bout d'un temps très long la réaction ne serait pas terminée.

Pour faire ces premiers essais, j'employais de petites fioles coniques bouchées à l'émeri, parfaitement desséchées et tarées à l'avance. J'y introduisais rapidement une certaine quantité de protochlorure de fer anhydre, puis un poids de brome un peu supérieur à celui qui est nécessaire pour que la combinaison  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4\text{Br}^4$  s'effectue. Au bout d'un certain temps (qui dans ces essais varia de un jour à quatre mois), je débouchais les fioles et adaptais rapidement un bouchon préparé à l'avance pour livrer passage à un courant d'acide carbonique sec.

Lorsque le brome avait disparu, je pesais de nouveau mes fioles et notais l'augmentation de poids qui représentait la quantité de brome fixé. Ce dernier, dans les nombreux essais que je fis, n'atteignit jamais la quantité théorique que j'avais préalablement calculée ; du protochlorure de fer abandonné avec du brome pendant quatre mois ne fut jamais, à la température ordinaire, transformé en chlorobromure ferrique.

Devant l'insuccès de ces premiers essais, je résolus d'opérer en tubes scellés, pensant que sous pression, peut-être, le brome aurait une action sur le protochlorure de fer.

Je préparai donc des tubes de la grosseur de ceux qui servent ordinairement à l'analyse organique élémentaire ; j'y plaçai une petite quantité de protochlorure de fer anhydre variant de 1 gramme à 1<sup>gr</sup>,5, puis du brome en quantité un peu plus forte qu'il n'en fallait pour que la combinaison s'effectuât. Je fermai les tubes à la lampe et les mis horizontalement dans une étuve dont je réglai la température à 100°.

Pendant la première journée, aucune modification ne se produisit dans la série des tubes mis en expérience. Mais, pensant que, si la combinaison devait se faire, des cristaux apparaîtraient, j'attendis plus longtemps.

Le surlendemain, un de mes tubes laissa voir à la surface non baignée par le brome des cristaux fins et allongés, mais en quantité beaucoup trop faible pour être analysés. J'attendis encore deux, trois, cinq et huit jours, espérant que de nouveaux cristaux s'ajouteraient à ceux

déjà formés ; mais rien ne se produisit plus et les choses restèrent dans le même état.

J'élevai alors la température de l'étuve à 170° et attendis encore vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, je retrouvai mes premiers cristaux observés dans l'état où je les avais laissés auparavant ; ils n'avaient pas augmenté.

Malgré ce nouvel insuccès, mais croyant cependant que le protochlorure de fer avait été suffisamment en contact avec le brome pour effectuer une combinaison, s'il devait s'en faire une, j'analysai le contenu de quatre de mes tubes, deux chauffés à 100°, deux chauffés à 170°.

Pour cela, je les coupai à l'une de leurs extrémités, puis je chassai comme précédemment le brome en excès à l'aide d'un courant d'acide carbonique sec. Le brome disparu, je fis tomber dans un vase sec taré à l'avance une partie du sel débarrassé de l'halogène. J'eus ainsi un certain poids de la substance que je dissolvai dans l'eau ; j'amenai le volume à 100 centimètres cubes, j'en pris 50 pour analyser le fer et 50 pour doser le chlore et le brome.

Dans le dosage que je fis de ce produit, à ce moment et plus tard, le fer fut toujours dosé à l'état de sesquioxyde. Quant au chlore et au brome, ils furent analysés d'abord par la méthode de Rose, puis par celle de Berglund.

Dans mes analyses, je ne trouvai pas une quantité de brome correspondant à celle qui est contenue dans  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4\text{Br}^2$  ; car, pour une proportion centésimale de 38.64 de brome contenu dans ce composé, je parvins seulement

à fixer à 100°, 28,50; 26,96; 29,42 0/0 de brome et, à 170°, 28,54; 28,67; 29,20 0/0.

De ces nombres pourtant on pouvait conclure que le brome en vase clos se fixe sur le protochlorure de fer anhydre et que la proportion d'halogène fixé sur ce dernier est sensiblement constante dans les conditions où je m'étais placé, c'est-à-dire dans le cas où le brome est seulement en quantité suffisante avec le sel de fer, pour effectuer la combinaison  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4\text{Br}^2$ .

Frappé désormais de ce fait que le brome pouvait se fixer sur le protochlorure de fer anhydre, mais, d'un autre côté, non satisfait de n'avoir pu produire un composé nettement séparé, je résolus d'entreprendre d'autres essais, et voici ce que je fis :

J'opérai encore en vase clos; mais, au lieu de mettre sur le sel ferreux une quantité de brome légèrement supérieure à celle qui est nécessaire pour effectuer une combinaison, j'en mis un grand excès; pour 2 à 3 grammes de chlorure ferreux, j'employai une dizaine de centimètres cubes de brome. Je fermai mes tubes et les mis horizontalement à l'étuve réglée à 100°.

Vingt-quatre heures après, tous mes tubes laissaient voir sur la partie horizontale non baignée par le brome un produit rouge foncé, nettement cristallisé et en quantité telle que je n'en avais pu produire dans aucun de mes essais précédents. Je laissai plus longtemps mes tubes et, les surveillant de temps en temps, je pus constater qu'après quatre-vingt-seize heures de réaction, il ne restait plus trace de sel ferreux dans le brome en excès. La

totalité du sel que j'avais mis était transformée en un produit sublimé qui tapissait la partie supérieure des tubes non baignée par le brome.

Je retirai avec précaution les tubes de l'étuve, de façon à ne pas souiller par le liquide restant le produit volatilisé, et procédai à l'analyse de leur contenu.

Pour cela, je coupai les tubes placés verticalement un peu au-dessus du niveau du brome restant; puis, adaptant dans l'ouverture de la partie supérieure ainsi sectionnée un bouchon muni d'un tube à dégagement, je chassai les vapeurs de brome qui restaient à l'aide d'un courant d'acide carbonique sec. Je détachai ensuite avec une baguette de verre le contenu du tube et le fis tomber vivement dans une fiole tarée et que je pouvais boucher à l'émeri.

Je dosai le fer à l'état de sesquioxyde et analysai le chlore et le brome par la méthode de Rose, puis par celle de Berglund.

Parmi les résultats auxquels je suis arrivé, en voici trois, dans lesquels le chlore et le brome ont été dosés à l'aide de la première méthode, et qui prouvent que le composé correspond bien à la formule  $\text{Fe}^3\text{Cl}^4\text{Br}^2$ .

|              | Calculé<br>$\text{Fe}^3\text{Cl}^4\text{Br}^2$ | Trouvé :     |              |              |
|--------------|------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Chlore ..... | 34,29                                          | 33,61        | 33,98        | 34,03        |
| Brome .....  | 38,64                                          | 39,09        | 38,69        | 38,80        |
| Fer .....    | 27,07                                          | 27,25        | 27,19        | 27,13        |
|              | <u>100,00</u>                                  | <u>99,95</u> | <u>99,86</u> | <u>99,96</u> |

A côté de ces résultats concluants, je dois dire que beaucoup d'autres ne me donnèrent pas du tout satisfaction

et que, pour un poids de fer toujours le même, toujours voisin de 27,07, je trouvais des résultats très différents pour le chlore et le brome, même avec des produits provenant d'un même tube.

Je ne pouvais attribuer ces divergences qu'à la première méthode que j'avais trouvée pour doser le chlore et le brome, celle de Rose.

Cette méthode, en effet, ne fournit pas des résultats toujours très constants, et j'ai pu constater que, pour des poids déterminés de chlorure et de bromure, je ne retrouvai pas toujours les quantités de chlore et de brome dont je connaissais les proportions à l'avance.

Je n'ai pas seulement eu à ce moment des insuccès; je les ai retrouvés plus tard, lorsque j'ai voulu compléter l'étude que M. Ladenburg avait faite sur le chlorobromure stannique  $\text{SnCl}^2\text{Br}^2$ . J'avais remarqué que le brome, malgré une fusion prolongée du sel d'argent dans une petite nacelle de porcelaine et le passage persistant d'un courant de chlore, n'était pas chassé entièrement. Je fus d'autant plus surpris de ce fait, que cette méthode de Rose, appliquée au dosage du chlore et de l'iode, ou du brome et de l'iode, donne les meilleurs résultats. L'iode, dans le premier cas, le brome et l'iode dans le second, sont chassés par un courant de chlore avec la plus grande facilité.

Je recherchai donc une méthode capable de dissiper les quelques doutes que j'avais encore, et où je pourrais doser le brome et le chlore séparément.

Après quelques recherches, je trouvais celle de Ber-

glund qui, rigoureusement appliquée, me donna les meilleurs résultats.

Le principe de cette méthode est le suivant :

1° Un mélange de sulfate acide de potassium et de permanganate de potassium, ajouté à une solution d'un bromure, met le brome en liberté, tandis qu'il n'a aucune action sur la solution d'un chlorure;

2° Un liquide quelconque peut être débarrassé de son brome libre, en y faisant passer un courant d'air.

Les liqueurs nécessaires sont : 1° une solution de permanganate de potassium à 20 grammes par litre; 2° une solution de bisulfate de potassium au 1/10; 3° une solution de soude pure à 20 grammes par litre.

Le courant d'air, purifié après passage sur de l'ouate, passe dans un mélange fait en proportion déterminée de permanganate de potassium, de bisulfate et de chlorobromure; le brome éliminé est absorbé par la soude contenue dans un tube à boules. Dans la solution de soude, on dose le brome par les procédés ordinaires et, dans la solution de permanganate, dont l'excès est détruit par de l'alcool, on dose le chlore.

Cette méthode donne de bons résultats; après l'avoir vérifiée avec des mélanges différents de chlorure et de bromure de potassium purs, je l'ai appliquée au dosage du brome et du chlore dans le chlorobromure ferrique.

Voici ces résultats :

|                  | Calculé<br>$\text{Fe}^{25,11}\text{Br}^2$ | Trouvé : |       |       |
|------------------|-------------------------------------------|----------|-------|-------|
| Chlore . . . . . | 34,29                                     | 33,94    | 34,86 | 34,41 |
| Brome . . . . .  | 38,64                                     | 38,83    | 37,96 | 38,48 |
| Fer . . . . .    | 27,07                                     | 27,08    | 27,08 | 27,08 |
|                  | 100,00                                    | 99,85    | 99,90 | 99,97 |

Le produit volatilisé correspond donc bien à la formule d'un chlorobromure,  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4\text{Br}^2$ .

**Propriétés du chlorobromure ferrique.** — Les cristaux de chlorobromure de fer, examinés dans le tube où ils ont été produits, sont de couleur foncée et d'aspect mor-doré. Ils sont verts par réflexion et complètement opaques. Pour cette raison et aussi à cause de leur avidité pour l'eau, il n'a pas été possible de déterminer leur système cristallin. Cependant, vus au microscope, dans un liquide qui les dissout peu, comme la vaseline fluide, ils appa-raissent sous la forme de petites tablettes à six pans, les rapprochant de la forme hexagonale parfaite. La mesure des angles, faite rapidement avant la déformation des côtés par le liquide ambiant, a donné des nombres très voisins de  $120^\circ$  <sup>(1)</sup>.

Ce composé est très déliquescent et très soluble dans l'eau; la dissolution dans très peu d'eau entraîne un dégagement de chaleur important. Il se dissout également dans l'alcool et l'éther; ce dernier dissolvant permet d'en reconnaître la pureté, le protochlorure de fer y étant insoluble. Le chloroforme, la benzine le toluène dis-

(1) Je dois ces renseignements à l'extrême obligeance de M. WIRBOFF.

solvent notablement le chlorobromure ferrique ; le sulfure de carbone ne paraît pas le dissoudre, cependant il se colore légèrement en jaune.

C'est un composé dissociable par la chaleur ; déjà, à la température ordinaire, il tend à perdre un peu de brome. Chauffé à l'air dans un tube, à la température d'un bec Bunsen, il perd complètement tout son brome ; du chlorure ferreux reste comme résidu. Cependant il est sublimable en vase scellé, car, si on vient à retourner de 180° un tube dans lequel il a été produit, toute la masse passe, à 100°, à la partie supérieure. C'est en le sublimant plusieurs fois qu'on obtient les plus beaux cristaux.

---

## II

### SUR UN CHLOROIODURE D'ÉTAIN



Lorsqu'on mélange en vase clos des cristaux d'iode et de protochlorure d'étain anhydre, aucune réaction ne paraît d'abord se produire ; mais, si l'on regarde avec attention les plus petits cristaux d'iode qui sont en contact avec le sel d'étain, on ne tarde pas à voir qu'ils disparaissent et qu'ils font place à de fines gouttelettes de liquide foncé, prenant au bout de quelques instants une teinte rouge clair.

Si, au lieu de laisser le vase au repos, on l'agite vivement, on constate rapidement qu'une action énergique s'effectue ; le flacon, en effet, devient très chaud et, au bout de quelques minutes, on a quelque peine à le tenir dans la main. Ce n'est pas tout. En même temps que la température s'élève, les cristaux d'iode et de protochlorure disparaissent peu à peu, et on ne trouve plus, au bout de quelque temps, qu'une masse liquide, noire d'abord, mais qui ne tarde pas, à la suite d'une agitation soutenue en présence d'un excès de protochlorure d'étain, à devenir finalement rouge clair.

Si on analyse à ce moment, puis quelque temps après, la masse liquide ainsi obtenue, on constate que sa composition n'est pas fixe, que l'action de l'iode ne doit pas être terminée; aussi est-il important, pour terminer la réaction, pour fixer tout l'iode encore libre sur le protochlorure d'étain, de maintenir à l'étuve, portée à 100°, le produit obtenu à froid, en présence d'un petit excès de protochlorure d'étain. Dans ces conditions, et au bout de vingt-quatre heures environ, la réaction est complètement terminée; la composition du produit est constante et son analyse fournit les résultats suivants :

|              | Calculé<br>SnCl <sup>2</sup> I <sup>2</sup> | Trouvé :     |              |              |
|--------------|---------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Étain .....  | 26,63                                       | 26,81        | 26,78        | 26,77        |
| Chlore ..... | 46,03                                       | 45,49        | 45,84        | 45,94        |
| Iode .....   | 57,34                                       | 57,45        | 57,31        | 57,29        |
|              | <u>100,00</u>                               | <u>99,45</u> | <u>99,93</u> | <u>99,97</u> |

La composition répond donc bien à la formule d'un chloriodure SnCl<sup>2</sup>I<sup>2</sup>.

**Analyse du produit.** — Pour doser l'étain dans ce nouveau composé, je n'ai pas employé la méthode indiquée par M. Ladenburg, lorsqu'il a décrit un composé analogue, un chlorobromure d'étain SnCl<sup>2</sup>Br<sup>2</sup>. [Cette méthode consiste à peser l'oxyde d'étain provenant de la décomposition du composé halogéné par le nitrate d'ammonium :



elle ne m'a pas donné des résultats constants.]

Je n'ai pas non plus employé la méthode ingénieuse indiquée par M. Classen, dans laquelle on dose l'étain par voie électrolytique.

J'ai opéré plus simplement, et pour cela, j'ai mis à profit l'action qu'exerce l'eau en grand excès sur l'un quelconque des composés halogénés de l'étain.

Tous ces composés sont, en effet, décomposables par l'eau en excès, portée même au-dessous de 100°. A froid, il ne se fait aucune réaction; il ne se fait qu'une simple dissolution plus ou moins rapide, avec un dégagement de chaleur plus ou moins grand du composé halogéné, ou d'un de ses hydrates particuliers, produit en présence de l'eau; mais, si on chauffe la solution, vers 50° déjà, la décomposition du liquide commence, et à 80° elle est complète. Il se forme un précipité d'hydrate d'oxyde stannique gélatineux; dans la liqueur filtrée qui devient fortement acide, on retrouve les acides des composés halogénés.

C'est ainsi que :

|                                 |                                          |
|---------------------------------|------------------------------------------|
| Le chlorure stannique se décom- |                                          |
| pose en.....                    | $\text{SnO}^3\text{H}^2$ et $\text{HCl}$ |
| Le bromure stannique.....       | $\text{SnO}^3\text{H}^2$ et $\text{HBr}$ |
| L'iodure stannique.....         | $\text{SnO}^3\text{H}^2$ et $\text{HI}$  |

que

|                                |                                                          |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Le chloroiodure stannique..... | $\text{SnO}^3\text{H}^2$ et $\text{HCl}$ et $\text{HI}$  |
| Le chlorobromure stannique.... | $\text{SnO}^3\text{H}^2$ et $\text{HCl}$ et $\text{HBr}$ |
| L'iodobromure stannique.....   | $\text{SnO}^3\text{H}^2$ et $\text{HI}$ et $\text{HBr}$  |

C'est sur cette propriété particulière, que je n'ai vue d'ailleurs nulle part utilisée, que je me suis appuyé pour

doser l'étain de tous les composés halogénés que j'ai pu obtenir et particulièrement du produit dont il s'agit.

Après avoir pesé une petite quantité de  $\text{SnCl}_2\text{I}_2$ , un gramme, par exemple, dans un petit flacon bouché à l'émeri, taré à l'avance, j'ai mis ce produit dans beaucoup d'eau, 100 centimètres cubes environ. Il s'est d'abord produit un précipité; mais celui-ci s'est dissous complètement par agitation. J'ai porté le tout vers  $80^\circ$  pendant quelques minutes et, au bout d'un instant de repos, j'ai filtré et lavé par décantation le précipité d'hydrate d'oxyde d'étain. Du poids de l'oxyde d'étain obtenu par la calcination prolongée de l'hydrate, j'ai déterminé le poids de l'étain.

Pour doser le chlore et l'iode, j'ai employé la méthode de Rose, qui m'a donné les résultats les plus satisfaisants.

EXEMPLE D'UN DOSAGE.

1° *Étain* :

Poids de l'échantillon..... = 0,578  
 Poids de l'oxyde d'étain..... = 0,197  
 Poids de l'étain..... =  $0,197 \times 0,7867 = 0,15497$   
 Proportion pour cent..... = 26,81

2° *Iode* :

Poids du mélange de sels d'argent. = 0,984  
 Poids théorique correspondant.... = 0,987  
 Perte des sels d'argent..... = 0,238

$$\frac{\text{Iode}}{\text{Perte de poids des sels d'argent}} = \frac{127}{127 - 35,5} = 1,3879,$$

$$\text{Iode} = \text{perte} \times 1,3879 = 0,238 \times 1,3879,$$

$$\text{Iode} = 0^{\text{gr}},33032,$$

$$\text{Poids de l'iodeure d'argent correspondant} = 0,33032 \times \frac{235}{127} = 0,6215.$$

3° *Chlore* :

Poids du chlorure d'argent :

$$0,984 - 0,6215 = 0,3625.$$

Chlore correspondant :

$$\text{Chlore} = 0,3625 \times \frac{35,5}{143,5} = 0,08953.$$

En résumé :

Poids contenus dans les 0<sup>gr</sup>,578 primitifs et dans 100<sup>gr</sup>,00 de l'échantillon :

|              |                |              |
|--------------|----------------|--------------|
| Étain.....   | = 0,15497      | 26,81        |
| Chlore ..... | = 0,08953      | 15,49        |
| Iode.....    | = 0,33032      | 57,15        |
|              | <u>0,57482</u> | <u>99,45</u> |

**Propriétés du chloriodure d'étain.** — Le composé ainsi obtenu est un liquide rouge clair, très mobile, donnant à l'air des fumées jaunâtres et abondantes, fumant moins cependant que celles du chlorure stannique. Sa densité prise à 15° est égale à 3,287. Versé dans l'eau, il donne lieu à un dégagement de chaleur notable, en formant un hydrate particulier, soluble dans un excès d'eau.

Il se combine à l'éther ordinaire et aux alcools : éthylique, propylique, butylique et amylique, en donnant des produits cristallisés. Il est soluble dans la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme.

**Action de la chaleur.** — La chaleur exerce sur lui une action intéressante, et c'est là vraiment qu'existe tout l'intérêt de l'étude de ce composé; j'y ai apporté une attention toute spéciale.

Le chloriodure d'étain, distillé dans l'air et dans le

vide, ne se comporte pas de la même façon. Je vais donc, dans ce qui va suivre, montrer comment ce corps se comporte, lorsqu'on le distille : 1° dans l'air ; 2° dans le vide.

1° *Distillation de  $\text{SnCl}_2\text{I}_2$  dans l'air.* — Chauffé dans l'air à la pression normale dans un petit appareil distillatoire, le thermomètre plongeant dans le liquide, le chloriodure d'étain commence à distiller vers  $191^\circ$  ; puis la température monte graduellement sans arrêts, et un liquide rouge vineux distille. Vers  $297^\circ$ , la température ne monte plus et la distillation s'arrête.

Si on analyse le résidu et le liquide distillé, on trouve dans la cornue de l'iodure stannique et dans le récipient un composé des trois éléments : étain, chlore, iode, contenant tout le chlore du chloriodure primitif.

En effet, pour 100 grammes du produit soumis à la distillation, on retrouve dans la cornue  $55^{\text{gr}},44$  de résidu et dans le récipient  $45^{\text{gr}},55$  de liquide distillé.

Les  $55^{\text{gr}},44$  de résidu donnent à l'analyse :

|              | Calculé p. $55,44$<br>$\text{SnI}_4$ | Trouvé :     |              |              | Moyenne      |
|--------------|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Étain .....  | 10,43                                | 10,25        | 10,38        | 10,33        | 10,33        |
| Iode .....   | 44,98                                | 44,94        | 44,87        | 44,93        | 44,93        |
| Chlore ..... | 00,00                                | 00,00        | 00,00        | 00,00        | 00,00        |
|              | <u>55,43</u>                         | <u>55,19</u> | <u>55,35</u> | <u>55,26</u> | <u>55,26</u> |

Le résidu de la cornue correspond donc bien à la formule  $\text{SnI}_4$  de l'iodure stannique.

Les  $44^{\text{gr}},55$  de liquide distillé fournissent :

|              |              |              |              | Moyenne      |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Étain .....  | 16,62        | 16,54        | 16,59        | 16,58        |
| Iode .....   | 12,43        | 12,40        | 12,35        | 12,39        |
| Chlore ..... | 15,58        | 15,67        | 15,79        | 15,68        |
|              | <u>44,63</u> | <u>45,61</u> | <u>44,73</u> | <u>45,65</u> |

Si on totalise l'étain, l'iode et le chlore fournis par les deux analyses, on a :

|             | Résidu | Distillé | Total       |
|-------------|--------|----------|-------------|
| Étain.....  | 40,33  | 16,58    | 26,91       |
| Iode.....   | 44,93  | 12,39    | 57,32       |
| Chlore..... | 00,00  | 15,68    | 15,68       |
|             |        |          | <hr/> 99,91 |

et l'on voit que tout le chlore contenu dans les 100 grammes de chloriodure d'étain primitif passe à la distillation.

Mais ce n'est pas tout.

Si on soumet, en effet, à une nouvelle distillation, les 44<sup>gr</sup>,55 de liqueur distillée, on constate que le liquide ne bout plus qu'à 140°, que la température monte encore pour devenir stationnaire vers 297° et que, dans la cornue, reste encore de l'iodure stannique  $\text{SnI}^4$ .

Si l'on rectifie encore le produit distillé en dernier lieu, un phénomène analogue se passe. Le point d'ébullition cependant s'abaisse à 124° ; puis, la distillation se faisant, le température du thermomètre s'arrête de nouveau vers 297°, et on retrouve dans la cornue une nouvelle quantité de  $\text{SnI}^4$ .

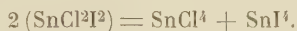
Si l'on rectifie une troisième et une quatrième fois les liqueurs précédemment obtenues, les choses se passent de même ; mais les quantités de  $\text{SnI}^4$  vont graduellement en diminuant, en même temps que le point d'ébullition s'abaisse.

Enfin, à la cinquième rectification, le produit ne bout plus qu'à 116° ; on ne retrouve plus dans la cornue d'io-

de stannique, et le liquide finalement distillé contient tout le chlore de la combinaison initiale, à l'état de chlorure stannique.

Pour 100 parties de  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$ , soumis primitivement à la distillation, j'ai trouvé, dans le cinquième produit rectifié, un poids de chlorure d'étain égal à 26,82, contenant 14,26 de chlore.

Finalement la décomposition doit se faire suivant l'équation :



En effet, pour 100 grammes de  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$ , on a théoriquement 70<sup>gr</sup>,6 de  $\text{SnI}^4$  et 29<sup>gr</sup>,4 de  $\text{SnCl}^4$ . Or j'ai trouvé, à la fin de mes rectifications successives, 67,78 de  $\text{SnI}^4$  et 26,82 de  $\text{SnCl}^4$ , nombres assez voisins des nombres théoriques 70,6 et 29,4. Je dis voisins, car il faut bien admettre que, dans les cinq distillations successives, une certaine quantité des différentes liqueurs s'est trouvée perdue.

La décomposition finale, ai-je dit, se fait d'après la formule précédente, mais suivant quelles équations se font et la première distillation et les autres? De l'iodure stannique à chaque distillation reste comme résidu; or celui-ci n'est pas volatil aux températures auxquelles j'ai opéré; comment l'iode alors passe-t-il à la distillation? Faut-il admettre la production d'un chloroiodure d'étain volatil et dissociable, intermédiaire?

J'en étais là de ces essais lorsque je les communiquai avec cette interprétation suspensive, dans une note qui

parut dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* du 15 septembre 1898.

Depuis, je les ai repris, et voici ce que j'ai obtenu définitivement.

D'abord, au lieu d'employer un appareil distillatoire ordinaire et de plonger le réservoir du thermomètre dans le liquide en ébullition, j'ai fait usage d'un petit ballon à distillation fractionnée, en plaçant le thermomètre non plus dans le liquide bouillant, mais dans la vapeur, un peu au-dessous du tube à dégagement. J'ai porté la liqueur à l'ébullition, et voici ce que j'ai constaté, en menant très doucement la distillation.

A 126°, les premières gouttes de liquide passent à la distillation; puis, cette dernière continuant, la température monte graduellement et atteint 180°, où elle semble s'arrêter. Pourtant, en chauffant davantage, la température monte encore, atteint rapidement 280° environ et s'arrête définitivement.

A ce moment précis, fait que je n'avais pas constaté précédemment, en raison sans doute de la forme de mon premier appareil, le tube à dégagement du ballon se remplit d'un bout à l'autre d'un produit cristallisé rouge orangé provenant évidemment de la solidification brusque du liquide distillé. J'ai retiré par voie de fusion ce produit condensé en le faisant tomber dans un petit flacon taré à l'avance, et j'ai trouvé que sa composition était très voisine de celle d'un chloriodure  $\text{SnClI}^3$ . Voici d'ailleurs les résultats de mon analyse, en regard desquels j'ai mis la composition du chloriodure  $\text{SnClI}^3$ .

|                  | Calculé<br>SnClI <sup>3</sup> | Trouvé : |       |       |
|------------------|-------------------------------|----------|-------|-------|
| Étain . . . . .  | 22,08                         | 22,71    | 22,65 | 22,65 |
| Iode . . . . .   | 71,28                         | 67,60    | 68,00 | 68,04 |
| Chlore . . . . . | 6,64                          | 9,15     | 9,04  | 8,95  |
|                  | 100,00                        | 99,46    | 99,69 | 99,64 |

Le produit condensé vers 280°, dans cette deuxième expérience, ne répond pas d'une façon absolue à la composition d'un chloriodure SnClI<sup>3</sup> ; mais on peut dire qu'à ce moment la distillation se fait vers ce chloriodure particulier.

*Rectification dans le vide de la liqueur distillée dans l'air.* — Au lieu de soumettre, comme précédemment, à des distillations successives, dans l'air, le produit que j'avais obtenu en distillant SnCl<sup>2</sup>I<sup>2</sup>, j'ai fait cette rectification dans le vide.

Pour cela, après avoir adapté au tube de mon ballon à distillation fractionnée un flacon récipient soigneusement refroidi, et au col du ballon rempli du produit distillé dans l'air, un bouchon laissant passer un thermomètre et un tube de rentrée d'air sec, j'ai fait le vide à la trompe et porté le liquide à l'ébullition.

Dans les expériences que je vais décrire, j'ai été amené à faire les constatations suivantes :

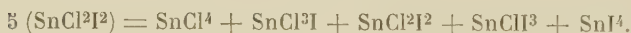
Le liquide qui distille passe en majeure partie entre 28° et 32° environ, et la température peut être maintenue dans le voisinage de ce dernier point, pendant la plus grande partie de la distillation.

Dans une série d'essais, j'ai remarqué que, si au lieu d'achever complètement la distillation on analysait la

liqueur distillée et le résidu, toujours on trouvait, comme produit distillé, du chlorure stannique et, comme résidu, un produit dont la composition était variable et en rapport avec la durée de la distillation.

C'est ainsi que, si on arrête la distillation au moment où la liqueur distillée représente les  $\frac{2}{3}$  du volume primitivement mis, on trouve un résidu liquide, dont la composition est celle d'un chloroiodure d'étain particulier  $\text{SnCl}^3\text{I}$ ; puis, si au lieu de l'arrêter à ce moment, on l'arrête un peu plus tard, on trouve un résidu, liquide encore, et dont la composition tend vers celle du chloroiodure primitif  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$ .

Cette rectification, dans le vide, de la liqueur primitivement distillée dans l'air, prouve que cette dernière était composée : 1° de chlorure stannique; 2° du chloroiodure  $\text{SnCl}^3\text{I}$ ; 3° d'une partie du chloroiodure primitif; 4° du chloroiodure  $\text{SnClI}^3$  précédemment obtenu. En sorte que la décomposition par la chaleur, mixte pourrait-on dire, du chloroiodure  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$ , se fait suivant l'équation :



Dans ce qui précède, j'ai dit que, pour un liquide distillé toujours le même,  $\text{SnCl}^4$ , on avait comme résidu des produits de composition variable, selon le moment où on arrêtait la distillation; voici les résultats d'une analyse que j'ai faite à un instant où la distillation était aux  $\frac{2}{3}$  effectuée. On verra qu'ils répondent à ceux du chloro-

iodure  $\text{SnCl}^3\text{I}$  et que la distillation s'est trouvée arrêtée à un instant particulièrement favorable.

|                  | Calculé<br>$\text{SnCl}^3\text{I}$ | Trouvé :     |              |              |
|------------------|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Étain . . . . .  | 33,60                              | 32,64        | 32,86        | 32,86        |
| Iode . . . . .   | 36,42                              | 37,91        | 37,60        | 37,74        |
| Chlore . . . . . | 30,28                              | 29,06        | 29,41        | 29,31        |
|                  | <u>100,00</u>                      | <u>99,61</u> | <u>99,87</u> | <u>99,91</u> |

Je dois dire, à la vérité, que je ne suis pas arrivé immédiatement à ces différents résultats; j'ai eu beaucoup d'insuccès, dus, en grande partie, à ce qu'au moment où je voulais rectifier dans le vide je ne refroidissais pas suffisamment bien mon flacon récipient. Au lieu de faire la condensation au milieu d'un mélange de glace et de sel, je condensais simplement dans l'eau, et, comme le chlorure stannique est volatil dans le vide à  $28^\circ$ , il en résultait que je perdais par la trompe une certaine partie de ce composé, ce qui avait pour conséquence de fausser tous mes résultats.

2° *Distillation du chloroiodure  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$  dans le vide.*

— Le chloroiodure d'étain  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$ , distillé dans le vide, se comporte beaucoup plus simplement. Il ne se produit pas, en effet, de chloroiodures intermédiaires, et on obtient du premier coup, sous une pression de quelques millimètres, du chlorure stannique qui distille et de l'iodure stannique qui reste comme résidu.

La seule précaution à prendre, lorsqu'on effectue cette distillation, est de la mener d'une façon modérée et de maintenir la température le plus près possible de  $30^\circ$

environ. Dans ce cas, la distillation se fait d'une façon régulière et dans les conditions énumérées plus haut.

1° Analyse du produit distillé :

|             | Calculé<br>SnCl <sub>4</sub> | Trouvé : |       |
|-------------|------------------------------|----------|-------|
| Étain.....  | 45,38                        | 44,57    | 44,98 |
| Chlore..... | 54,62                        | 54,68    | 54,59 |
|             | 100,00                       | 99,25    | 99,57 |

2° Analyse du résidu :

|            | Calculé<br>SnI <sub>4</sub> | Trouvé : |       |
|------------|-----------------------------|----------|-------|
| Étain..... | 48,85                       | 49,56    | 49,01 |
| Iode.....  | 81,45                       | 80,21    | 80,87 |
|            | 100,00                      | 99,77    | 99,88 |

D'après ce qui précède, j'ai dit qu'il était utile de mener modérément la distillation dans le vide. En effet, il résulte des nombreux essais que j'ai faits que, si l'on chauffe sans précaution aucune, il distille un liquide dont la composition s'écarte de celle de SnCl<sub>4</sub>. Il tend à distiller de l'iode, comme cela se produit dans l'air; mais le fait ne se produit pas, je le répète, si l'on s'efforce de maintenir la température aux environs de 30°.

Il n'est pas toujours facile d'agir ainsi; mais je dois dire toutefois que l'on peut s'écarter quelque peu de la température de 30°. Dans une série d'expériences que j'ai faites pour faire voir dans quelles limites on pouvait s'éloigner du point d'ébullition initial, j'ai constaté qu'entre 30° et 55° le liquide distillé avait la composition de SnCl<sub>4</sub> et qu'à la fin de l'opération la petite quantité de liquide qui passait entre 55° et 75° même avait

une composition qui la rapprochait beaucoup de celle de  $\text{SnCl}^4$ . L'étain, que j'ai seul dosé dans cette série d'essais, se trouvait encore dans le liquide distillé entre  $55^\circ$  et  $75^\circ$ , dans la proportion de 44,57 0/0, alors que, dans  $\text{SnCl}^4$ , il se trouve dans la proportion de 45,38 0/0.

En résumé, la décomposition dans le vide de  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$  se fait d'après la formule :



Il distille bien à la fin de l'opération un produit qui cristallise par refroidissement, dans le tube à dégagement; mais ce produit n'est autre chose que  $\text{SnI}^4$ , volatil dans le vide, à la température à laquelle il se trouve porté.

REMARQUE. — Lorsque j'ai fait mes premiers essais sur le  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$ , j'ai employé du chlorure stanneux anhydre obtenu en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur de l'étain fondu. Mais, devant les difficultés que j'ai eues de me procurer ce corps en assez grande quantité, je me suis demandé si l'on n'arriverait pas au même résultat en employant le chlorure stanneux fondu, obtenu par voie humide. Le résultat obtenu a complètement répondu à mon attente et, dans un cas comme dans l'autre, j'ai eu un seul et même produit. La seule différence qu'il y ait réside dans la rapidité de l'action. A froid, l'iode agit beaucoup plus lentement sur le protochlorure fondu; mais, à chaud, l'action est la même, et le résultat est semblable.

Il se produit bien, avec la très faible quantité d'eau de constitution qui existe dans le protochlorure fondu, un hydrate particulier, mais ce dernier est insoluble, et il suffit de le séparer par décantation ou filtration.

Pour obtenir le protochlorure d'étain fondu, j'ai dissous de l'étain pur dans de l'acide chlorhydrique pur. Après saturation de cet acide, j'ai évaporé rapidement la liqueur dans une capsule de porcelaine ; lorsque la concentration a été suffisante, il s'est produit une masse blanche amorphe. J'ai continué à chauffer ; le sel est entré peu à peu en fusion ; puis, lorsque j'ai constaté que cette dernière était tranquille, que le produit était parfaitement limpide, j'ai coulé rapidement sur une plaque de faïence. J'ai obtenu ainsi une masse blanche légèrement ambrée, à cassure nettement cristalline et sur laquelle l'iode a une action finalement identique à celle que ce corps exerce sur le protochlorure d'étain obtenu par voie sèche.

---

### III

## SUR UN BROMIODURE D'ÉTAIN



Au cours du travail précédent sur le chloriodure d'étain, surtout après les premiers résultats satisfaisants que j'avais obtenus, je me demandai si l'iode n'agirait pas sur le protobromure d'étain, comme il agissait sur le chlorure stanneux.

Je me mis donc en mesure de préparer du protobromure stanneux anhydre; mais je dois dire que, devant les difficultés que j'éprouvai au début de me procurer ce sel par voie sèche, j'abandonnai mon projet avec l'idée de ne le reprendre qu'après achèvement complet de mon étude sur le chloriodure d'étain.

Pourtant, lorsque j'eus remarqué que l'iode agissait sur le protochlorure d'étain, anhydre, et sur le protochlorure d'étain, fondu, pour donner un seul et même produit, je me mis à préparer du protobromure, fondu, pour essayer sur lui l'action de l'iode.

La préparation du protobromure d'étain fondu est très facile; elle se fait comme celle du protochlorure d'étain, et l'industrie livre de l'acide bromhydrique suffisamment concentré pour obtenir rapidement la dissolution de l'étain. Le produit qu'on obtient finalement

ressemble au protochlorure d'étain fondu ; il est blanc, légèrement ambré, et sa cassure est très nettement cristalline ; il contient comme le précédent une seule molécule d'eau de cristallisation.

L'iode, à froid, est sans action sur lui, et les deux corps, agités ensemble, restent complètement inertes ; mais, si l'on chauffe le mélange, une réaction a lieu. A  $100^{\circ}$ , la masse se liquéfie et, au bout de trente-six heures environ, on ne trouve plus dans le vase clos qu'un produit liquide, de couleur très foncée au début, mais qui devient finalement d'un rouge rubis très vif ; au milieu de lui baigne le protobromure d'étain mis en excès.

Ce produit, liquide à  $100^{\circ}$ , ne l'est plus à la température ordinaire. Il est solide et se présente en une masse cristalline rouge orangé.

Soigneusement décanté à la température de  $100^{\circ}$ , il m'a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

|                 | Calculé<br>$\text{SnBr}^2\text{I}^2$ | Trouvé :     |              |              |
|-----------------|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Étain . . . . . | 22,18                                | 22,38        | 22,31        | 22,23        |
| Brome . . . . . | 30,08                                | 29,56        | 29,62        | 29,60        |
| Iode . . . . .  | 47,74                                | 47,19        | 47,54        | 47,68        |
|                 | <u>100,00</u>                        | <u>99,13</u> | <u>99,57</u> | <u>99,51</u> |

Sa composition répond donc à celle d'un bromoiodure d'étain  $\text{SnBr}^2\text{I}^2$ .

Devant semblables résultats, je n'ai pas cherché à produire le bromoiodure d'étain autrement ; j'ai abandonné le projet que j'avais de le préparer, en partant du protobromure d'étain obtenu par voie sèche. Mais il est bien évident d'ailleurs que, l'iode agissant sur le pro-

tobromure fondu, agirait aussi sur le protobromure préparé par voie sèche.

**Analyse du produit.** — Pour analyser ce nouveau composé, j'ai exactement employé le même procédé qui m'a servi pour faire l'analyse du chloriodure stannique.

Après avoir liquéfié à  $100^{\circ}$  le  $\text{SnBr}^2\text{I}^2$ , j'en ai versé une petite quantité dans un flacon taré à l'avance ; ensuite je l'ai mis en présence d'une grande quantité d'eau. Il s'est d'abord produit un précipité jaune d'un hydrate qui s'est dissous par agitation ; puis, lorsque la température de l'eau est arrivée vers  $80^{\circ}$ , un précipité d'hydrate d'oxyde d'étain s'est formé. J'ai dosé l'étain, en pesant l'oxyde provenant de la calcination prolongée de l'hydrate, et j'ai dosé le brome et l'iode dans la liqueur filtrée, où les halogènes se trouvaient à l'état d'acides bromhydrique et iodhydrique, par la méthode de Rose, qui m'a donné ici des résultats immédiatement satisfaisants. Le chlore, en effet, déplace très aisément le brome et l'iode des sels d'argent, et la transformation des bromure et iode en chlorure d'argent se fait, sous l'action du chlore et de la chaleur, d'une façon très rapide et très régulière. J'ai obtenu, dans ce dosage de l'iode et du brome, des résultats autrement rapides que dans le dosage du brome et du chlore, que j'ai fait en étudiant le chlorobromure ferrique et le chlorobromure d'étain.

Voici un exemple de dosage de l'étain, du brome et de l'iode choisi parmi les combinaisons de ces trois éléments. Il correspond à la composition d'un bromiodure  $\text{SnBr}^3\text{I}$

que j'ai obtenu au cours de cette étude et que j'ai pris exprès comme exemple, pour faire voir que le mode de dosage employé convenait à tous les cas, quelle que soit la proportion de brome et d'iode.

1<sup>o</sup> *Étain :*

|                             |   |                      |
|-----------------------------|---|----------------------|
| Poids de l'échantillon..... | = | 1 <sup>gr</sup> ,122 |
| Poids de l'oxyde.....       | = | 0 346                |
| Poids de l'étain.....       | = | 0 2721               |
| Proportion pour cent.....   | = | 24 26                |

2<sup>o</sup> *Brome et iode :*

|                                                                                            |   |                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---|----------------------|
| Poids des sels d'argent.....                                                               | = | 1 <sup>gr</sup> ,827 |
| Poids théorique correspondant à 1 <sup>gr</sup> ,122<br>de $\text{SnBr}_3\text{I}^2$ ..... | = | 1 831                |

Soit P le poids total des sels d'argent.

Soit  $p$  le poids des sels d'argent introduits dans la nacelle, pour les soumettre à l'action d'un courant de chlore.

Soit  $x$  le poids du bromure d'argent;  $y$ , le poids de l'iodure d'argent; nous aurons :

$$(1) \quad x + y = p = 0,6696.$$

D'autre part, les poids moléculaires du bromure et de l'iodure d'argent étant respectivement 188 et 235; les différences entre ces poids et celui du chlorure d'argent étant  $188 - 143,5 = 44,5$  et  $235 - 143,5 = 91,5$ , la perte subie par le bromure et l'iodure d'argent, après passage du courant de chlore, sera  $\frac{44,5}{188} x$  pour le bromure, et  $\frac{91,5}{235} y$  pour l'iodure; si  $\pi$  représente cette perte totale,

nous aurons l'équation :

$$(2) \quad \frac{44,5}{188} x + \frac{91,5}{235} y = \sigma = 0^{\text{gr}}, 1898 ;$$

de (1) on tire

$$y = p - x = 0,6696 - x,$$

et si nous remplaçons  $y$  par cette valeur dans (2), nous aurons finalement :

$$x = \frac{17.202p - 44.180\sigma}{6.744,5},$$

ou en remplaçant les lettres par leur valeur :

$$x = \frac{17.202 \times 0,6696 - 44.180 \times 0,1898}{6.744,5},$$

$$x = 0,4671.$$

Le poids du bromure d'argent est donc égal à  $0^{\text{gr}}, 4671$  ; celui de l'iodure d'argent sera représenté par :

$$y = 0,6696 - 0,4671 = 0,2025 ;$$

d'où l'on déduit :

$$\text{Brome} = \frac{80}{188} \times 0,4671 = 0,19875 ;$$

$$\text{Iode} = \frac{127}{235} \times 0,2025 = 0,109331.$$

Ainsi les poids de brome et d'iode contenus dans le poids  $p = 0,6696$  de sels d'argent sont :  $0,19875$  et  $0,109331$  ; dans le poids  $P = 1,827$ , ils seront égaux à :

$$\text{Brome} = 1,827 \times \frac{0,19875}{0,6696} = 0,5422,$$

$$\text{Iode} = 1,827 \times \frac{0,109331}{0,6696} = 0,2984.$$

Mais ces poids représentent évidemment ceux contenus dans le poids 1,122 de l'échantillon soumis à l'analyse. Nous aurons donc en totalisant, d'une part, et en prenant la proportion pour cent, d'autre part :

|            | Trouvé<br>pour 1,122 | Trouvé<br>pour cent | Calculé<br>pour $\text{SnBr}_3\text{I}$ |
|------------|----------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| Étain..... | 0,2721               | 24,26               | 24,32                                   |
| Brome..... | 0,3423               | 48,32               | 49,49                                   |
| Iode.....  | 0,2984               | 26,58               | 26,19                                   |
|            | <hr/> 1,1127         | <hr/> 99,46         | <hr/> 100,00                            |

**Propriétés du bromiodure d'étain.** — Le composé obtenu par l'action de l'iode sur le protobromure d'étain est solide à la température ordinaire; il est rouge orangé et cristallisé. A  $50^\circ$ , il commence à fondre; devenu liquide, il est d'un beau rouge rubis. A cet état, il répand peu de vapeurs; à froid, il n'en répand plus. Versé dans l'eau, il se dissout difficilement à froid; mais, si on chauffe, la dissolution est rapide. Nous avons vu que, si on élève la température vers  $80^\circ$ , la solution se décompose en hydrate d'oxyde d'étain et en acides bromhydrique et iodhydrique. Sa densité, prise à  $15^\circ$ , est égale à 3,631.

Il se combine comme le précédent à l'éther absolu et aux alcools, pour fournir des produits cristallisés. Il est aussi soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

**Action de la chaleur.** — L'action qu'exerce la chaleur sur ce composé est encore le point le plus intéressant de l'étude que l'on peut en faire. J'ai donc, comme pour le  $\text{SnCl}_2\text{I}_2$ , étudié l'action qu'exerce la chaleur sur lui,

quand on le soumet à la distillation dans l'air et dans le vide.

1° *Distillation de  $\text{SnBr}^2\text{I}^2$  dans l'air.* — Lorsqu'on soumet, sans précaution, à la distillation dans l'air le  $\text{SnBr}^2\text{I}^2$ , on peut le scinder en deux parties comme le  $\text{SnCl}^2\text{I}^2$ . La liqueur commence à bouillir à  $225^\circ$ , puis la température monte graduellement et s'arrête à  $297^\circ$ . A ce moment il ne reste plus que de l'iodure stannique comme résidu, et on trouve dans le récipient un produit cristallisé contenant, avec de l'étain et de l'iode, tout le brome primitivement contenu dans le protobromure d'étain.

J'ai constaté qu'il se faisait une décomposition entièrement analogue à celle qui se fait quand on distille le chloriodure d'étain ; mais je n'insisterai pas plus, car je suis arrivé, par la suite, à un mode de décomposition plus rationnel.

Je dois dire, d'abord, qu'il y a une difficulté particulière à recueillir les liqueurs qui passent aux différentes températures, attendu que toutes, même au début, cristallisent dans le tube à dégagement. Il est donc important, pour ne pas les mélanger les unes aux autres, de maintenir continuellement chaud le tube à dégagement du ballon à distillation fractionnée.

Le produit primitif commence à fondre vers  $50^\circ$  ; il bout à  $225^\circ$ , puis la température monte peu à peu et atteint, lorsque la distillation est terminée,  $275^\circ$ .

Je n'ai pas distillé tout mon produit en une seule fois :

je l'ai fractionné entre différentes températures, et, après des essais répétés, je l'ai séparé en trois parties :

- 1° Une qui passe entre 230° et 250° ;
- 2° Une autre qui passe entre 250° et 275° ;
- 3° Enfin une dernière qui constitue le résidu.

*Analyse de la première partie.* — Entre 230 et 250°, j'ai obtenu un composé jaune orangé dont la composition se rapproche entièrement de celle d'un bromiodure  $\text{SnBr}^3\text{I}$ . En voici l'analyse :

|                 | Calculé<br>$\text{SnBr}^3\text{I}$ | Trouvé : |       |       |
|-----------------|------------------------------------|----------|-------|-------|
| Étain . . . . . | 24,32                              | 23,96    | 24,13 | 24,16 |
| Brome . . . . . | 49,49                              | 49,28    | 49,21 | 49,34 |
| Iode . . . . .  | 26,19                              | 25,73    | 25,72 | 26,07 |
|                 | 100,00                             | 98,97    | 99,06 | 99,57 |

*Analyse de la deuxième partie.* — Entre 250° et 275°, j'ai pu recueillir un produit de couleur rouge orangé également et dont la composition va vers celle du bromiodure primitif.

|                 | Calculé<br>$\text{SnBr}^2\text{I}^2$ | Trouvé : |       |       |
|-----------------|--------------------------------------|----------|-------|-------|
| Étain . . . . . | 22,18                                | 22,38    | 22,30 | 22,23 |
| Brome . . . . . | 30,08                                | 29,56    | 29,62 | 29,60 |
| Iode . . . . .  | 47,74                                | 47,19    | 47,54 | 47,68 |
|                 | 100,00                               | 99,13    | 99,46 | 99,51 |

*Analyse du résidu.* — Enfin, dans le ballon, j'ai trouvé un composé cristallisé rouge orangé vif, dont la composition centésimale le rapproche beaucoup du bromiodure  $\text{SnBrI}^3$ .

|                 | Calculé<br>$\text{SnBrI}^3$ | Trouvé : |       |       |
|-----------------|-----------------------------|----------|-------|-------|
| Étain . . . . . | 20,38                       | 20,41    | 20,44 | 20,41 |
| Iode . . . . .  | 65,80                       | 61,88    | 63,89 | 64,24 |
| Brome . . . . . | 13,82                       | 17,41    | 15,39 | 15,03 |
|                 | 100,00                      | 99,70    | 99,64 | 99,65 |

De sorte que la distillation dans l'air du  $\text{SnBr}^2\text{I}^2$  se fait ainsi :



C'est là un fait intéressant à signaler maintenant, car M. Ladenburg est arrivé précédemment au même résultat, avec le chlorobromure d'étain dont j'ai été amené à m'occuper plus tard.

2° *Distillation du  $\text{SnBr}^2\text{I}^2$  dans le vide.* — En faisant l'étude du bromiodure d'étain, je pensais qu'il se décomposerait dans le vide comme le chloriodure d'étain; que du bromure stannique distillerait et que de l'iode stannique resterait dans le ballon; mais il n'en est pas ainsi. La température, en effet, au moment où la distillation se fait, n'est pas fixe un instant. Elle commence à  $130^\circ$ , puis monte graduellement, atteint  $150^\circ$ , sans qu'il soit passé beaucoup de produit dans le récipient, et arrive ainsi à  $180^\circ$ , point où elle paraît se maintenir.

J'ai analysé à cet instant le produit distillé et le résidu de la cornue. Voici ce que j'ai trouvé : le produit distillé a une composition qui est celle d'un bromiodure d'étain  $\text{SnBr}^3\text{I}$ , et le résidu, celle d'un bromiodure  $\text{SnBrI}^3$ , ou tout au moins celle d'un produit dont la composition se rapproche beaucoup de ce dernier composé.

1° Composition du produit distillé :

|                 | Calculé<br>$\text{SnBr}^3\text{I}$ | Trouvé : |       |       |
|-----------------|------------------------------------|----------|-------|-------|
| Étain . . . . . | 24,32                              | 24,22    | 24,26 | 24,26 |
| Brome . . . . . | 49,49                              | 48,46    | 48,32 | 48,40 |
| Iode . . . . .  | 26,19                              | 26,37    | 26,58 | 26,52 |
|                 | 100,000                            | 99,05    | 99,16 | 99,18 |

2° Composition du résidu :

|                 | Calculé<br>SnBrI <sup>3</sup> | Trouvé :     |              |              |
|-----------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Étain . . . . . | 20,38                         | 20,01        | 20,10        | 20,10        |
| Iode . . . . .  | 65,80                         | 62,43        | 63,21        | 63,80        |
| Brome . . . . . | 13,82                         | 17,06        | 16,81        | 16,02        |
|                 | <u>100,00</u>                 | <u>99,50</u> | <u>99,92</u> | <u>99,92</u> |

Ainsi la décomposition directe du bromoiodure SnBr<sup>3</sup>I<sup>2</sup> se ferait de la façon suivante :



Mais cette formule de décomposition peut être modifiée ; il suffit, en effet, de rectifier dans le vide : 1° la liqueur distillée ; 2° le résidu.

*Rectification de la liqueur distillée.* — Si l'on rectifie dans le vide le composé SnBr<sup>3</sup>I, d'abord distillé, on obtient comme produit passant à la distillation du bromure stannique et, comme résidu, le bromoiodure primitif SnBr<sup>2</sup>I<sup>2</sup>, ou tout au moins un produit qui tend beaucoup à avoir sa composition. Il suffit, pour cela, d'arrêter la distillation qui commence à 130°, à la température de 145°. Le bromure stannique passe et le bromoiodure SnBr<sup>2</sup>I<sup>2</sup> reste.

1° Analyse du produit distillé :

|                 | Calculé<br>SnBr <sup>4</sup> | Trouvé :     |              |              |
|-----------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Étain . . . . . | 28,94                        | 25,95        | 26,27        | 26,49        |
| Brome . . . . . | 73,06                        | 73,40        | 73,29        | 73,41        |
|                 | <u>100,00</u>                | <u>99,35</u> | <u>99,56</u> | <u>99,90</u> |

2° Analyse du résidu :

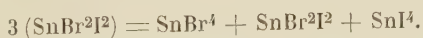
|                 | Calculé<br>SnBr <sup>2</sup> I <sup>2</sup> | Trouvé : |       |       |
|-----------------|---------------------------------------------|----------|-------|-------|
| Étain . . . . . | 22,18                                       | 22,74    | 22,59 | 22,56 |
| Brome . . . . . | 30,08                                       | 33,25    | 33,46 | 33,21 |
| Iode . . . . .  | 47,74                                       | 43,61    | 44,04 | 44,21 |
|                 | 100,00                                      | 99,60    | 99,79 | 99,98 |

*Rectification du résidu.* — Si, au lieu d'arrêter la distillation à 175°, quand on distille dans le vide SnBr<sup>2</sup>I<sup>2</sup>, on la laisse se continuer, on ne tarde pas à constater qu'un nouveau produit, cristallisable à froid, passe à la distillation et que de l'iodure stannique reste finalement comme résidu. Si l'on fait couler par voie de fusion le produit condensé dans le tube à dégagement pour l'analyser, on trouve qu'il est constitué par une nouvelle quantité de bromiodure stannique SnBr<sup>2</sup>I<sup>2</sup>.

Voici en effet les résultats des analyses que j'ai faites de ce produit :

|                 | Calculé<br>SnBr <sup>2</sup> I <sup>2</sup> | Trouvé : |       |       |
|-----------------|---------------------------------------------|----------|-------|-------|
| Étain . . . . . | 22,18                                       | 22,31    | 22,43 | 22,45 |
| Brome . . . . . | 30,08                                       | 30,17    | 30,24 | 30,63 |
| Iode . . . . .  | 47,74                                       | 46,84    | 46,98 | 47,21 |
|                 | 100,00                                      | 99,32    | 99,65 | 99,29 |

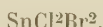
Dans ces conditions nouvelles, la distillation se ferait suivant la formule :



C'est là un mode de distillation intéressant, mais qui diffère de celui que j'ai observé, dans l'étude du chloroiodure stannique ; puisque, dans ce dernier cas, du chlorure stannique et de l'iodure stannique se forment sans donner lieu, à aucun moment, à la distillation du produit primitif.

## IV

### SUR UN CHLOROBROMURE D'ÉTAIN



Le chlorobromure d'étain  $\text{SnCl}^2\text{Br}^2$  est un corps qui a été étudié par M. Ladenburg et préparé par ce chimiste en faisant agir à froid le brome sur le protochlorure d'étain anhydre.

Si je cause de ce composé, c'est que j'ai été amené à étudier l'action que la chaleur exerce sur lui, lorsqu'on le soumet à la distillation dans le vide. M. Ladenburg, n'ayant pas fait cette étude, mais ayant seulement étudié la façon dont il se comporte lorsqu'on le distille dans l'air, à la pression normale, j'ai voulu voir si l'action était la même dans les deux cas.

Voici d'ailleurs ce que M. Ladenburg écrit en substance sur ce composé :

« En traitant le chlorure d'étain préparé par l'action  
« de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'étain par le brome,  
« une vive réaction a lieu avec fort dégagement de cha-  
« leur. Pour modérer la réaction, on ajoute le brome  
« goutte à goutte en refroidissant le chlorure d'étain. Le  
« produit se liquéfie peu à peu, et pour que tout le chlo-

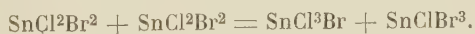
« rure d'étain disparaisse, il faut ajouter 160 parties de  
« brome pour 189 parties de protochlorure d'étain.

« On obtient un liquide jaune, fumant, très lourd et se  
« décomposant par l'eau.

« A la distillation, il commence à bouillir vers 130°, et  
« la dernière goutte passe à 190°. On n'obtient pas  
« un corps à point d'ébullition constant. Il faut donc ana-  
« lyser les différentes fractions. On opère comme il suit :  
« la matière qui se trouve dans un petit tube scellé est  
« introduite dans un flacon contenant de l'eau où l'on  
« casse le tube. Le contenu est alors traité par une solu-  
« tion de nitrate d'ammonium. On filtre après une heure  
« le précipité d'oxyde d'étain. La liqueur filtrée est pré-  
« cipitée par le nitrate d'argent et le chlorure et le bro-  
« mure d'argent sont transformés après pesée, en chlo-  
« rure d'argent par un courant de chlore.

« Cette méthode donne de bons résultats. Les ana-  
« lyses ont montré que la fraction entre 160° et 170°  
« s'approche bien de la formule  $\text{SnCl}^2\text{Br}^2$ , tandis que la  
« fraction de 150° à 160° va vers  $\text{SnCl}^3\text{Br}$ , et celle entre  
« 170° et 190° vers  $\text{SnClBr}^3$ .

« Il en résulte que les molécules  $\text{SnCl}^3\text{Br}^2$ , qui se  
« forment pendant la réaction donnent naissance à  
« d'autres molécules :



« Dans tous les cas, pendant cette réaction, il n'y a  
« pas formation de corps hexavalents. »

Comme M. Ladenburg, j'ai obtenu ce corps en faisant

agir le brome sur le protochlorure d'étain anhydre ; mais je l'ai obtenu aussi en faisant agir le brome sur le protochlorure d'étain fondu.

Dans les deux cas, j'ai obtenu les mêmes corps et je n'ai pas remarqué que l'action du brome sur le chlorure fondu fût moins violente que sur le chlorure obtenu par voie sèche. L'analyse m'a fait voir que j'avais un seul et même produit. Voici les résultats de l'analyse du chlorobromure stannique obtenu par l'action du brome sur le protochlorure d'étain fondu :

|                  | Calculé<br>SnCl <sup>2</sup> Br <sup>2</sup> | Trouvé :    |             |             |
|------------------|----------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Étain . . . . .  | 33,81                                        | 33,70       | 33,73       | 33,69       |
| Chlore . . . . . | 20,34                                        | 20,51       | 20,44       | 20,47       |
| Brome . . . . .  | 45,85                                        | 45,71       | 45,80       | 45,79       |
|                  | <hr/> 100,00                                 | <hr/> 99,92 | <hr/> 99,97 | <hr/> 99,95 |

Pour faire l'analyse de ce corps et des composés intermédiaires entre SnCl<sup>4</sup> et SnBr<sup>4</sup> que j'ai obtenus, j'ai opéré comme je l'ai dit précédemment, et non comme M. Ladenburg.

J'ai dosé l'étain par la méthode que j'ai indiquée et j'ai recherché le chlore et le brome à l'aide de la méthode de Rose, mais surtout à l'aide de celle de Berglund. J'ai eu, en effet, beaucoup d'insuccès en employant la méthode de Rose. Le chlore, ainsi que je l'ai fait remarquer déjà, chasse mal le brome lorsque l'on fond le sel d'argent dans une nacelle de porcelaine. J'ai préféré employer la méthode de Berglund, qui m'a donné toujours, en la suivant rigoureusement, les résultats les plus concluants. Il n'est nullement nécessaire de séparer préalablement

l'étain pour faire la séparation du brome ; mais ce qu'il ne faut pas négliger de faire, c'est de neutraliser par de la soude les acides chlorhydrique et bromhydrique mis en liberté et de ne pas opérer en liqueur plus étendue que ne l'indique l'auteur de cette méthode.

Après avoir préparé le chlorobromure d'étain, j'ai répété les expériences de M. Ladenburg et je suis arrivé aux mêmes résultats que lui. Cependant, si j'ai vérifié que les premières gouttes qui passent à la distillation dans l'air n'avaient pas exactement la composition de  $\text{SnCl}_4$ , qu'elles contenaient déjà du brome, j'ai pu constater que les dernières qui passent à la fin, un peu au-dessus de  $190^\circ$ , étaient du bromure stannique pur.

Le chlorobromure d'étain que j'ai obtenu est complètement incolore et non jaune comme celui de M. Ladenburg. Il est très mobile, très fumant, presque autant que le chlorure stannique. Il se combine à l'éther absolu pour donner un produit cristallisé. Versé dans les alcools : éthylique, propylique, butylique et amylique, il donne lieu à un dégagement de chaleur important ; mais il ne se forme pas de composés cristallisés. La liqueur prend seulement un aspect huileux. Il est soluble dans le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Sa densité, prise à  $15^\circ$ , est égale à 2,740.

**Distillation du chlorobromure d'étain dans le vide.** — Distillé dans le vide, le chlorobromure d'étain ne se comporte pas tout à fait comme dans l'air à la pression normale.

Pour effectuer la distillation dans le vide, j'ai employé l'appareil qui m'avait servi à distiller le chloriodure d'étain et le bromiodure d'étain.

Le liquide commence à bouillir vers  $50^{\circ}$ , puis la température monte graduellement et atteint  $120^{\circ}$ , moment où il ne reste plus rien dans le ballon à distillation fractionnée où se fait l'opération.

Si, au lieu de distiller complètement, on sélectionne les différentes liqueurs qui passent à la distillation, on remarque les phénomènes suivants :

Entre  $50^{\circ}$  et  $72^{\circ}$ , il distille un liquide, incolore, fumant, dont la composition répond presque exactement à celle du chlorobromure intermédiaire  $\text{SnCl}^3\text{Br}$ . En voici l'analyse :

|                  | Calculé<br>$\text{SnCl}^3\text{Br}$ | Trouvé :    |             |             |
|------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Étain . . . . .  | 38,75                               | 38,67       | 38,75       | 38,75       |
| Chlore . . . . . | 34,98                               | 34,87       | 35,03       | 34,93       |
| Brome . . . . .  | 26,27                               | 25,90       | 25,88       | 26,01       |
|                  | <hr/> 100,00                        | <hr/> 99,44 | <hr/> 99,66 | <hr/> 99,69 |

Entre  $72^{\circ}$  et  $95^{\circ}$ , le liquide qui distille et qui se trouve être plus abondant que le précédent a une composition très voisine de celle du chlorobromure primitif  $\text{SnCl}^2\text{Br}^2$ .

|                  | Calculé<br>$\text{SnCl}^2\text{Br}^2$ | Trouvé :    |             |             |
|------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Étain . . . . .  | 33,81                                 | 34,69       | 34,39       | 34,43       |
| Chlore . . . . . | 20,34                                 | 21,14       | 20,81       | 20,94       |
| Brome . . . . .  | 45,85                                 | 43,27       | 43,94       | 43,86       |
|                  | <hr/> 100,00                          | <hr/> 99,10 | <hr/> 99,14 | <hr/> 99,25 |

C'est là un fait que M. Ladenburg avait remarqué lorsqu'on distille dans l'air le chlorobromure  $\text{SnCl}^2\text{Br}^2$ ,

puisque, entre 160° et 170°, il avait recueilli un liquide dont la composition était celle de ce chlorobromure.

Enfin, entre 95° et 120° (température à laquelle il ne reste plus rien dans le ballon) passe un produit qui cristallise dans le récipient et dans le tube à dégagement et dont la composition est celle du bromure stannique ; il n'y a plus de chlore à distiller à cet instant.

Voici l'analyse du corps cristallisé blanc passé entre 95° et 120° :

|                 | Calculé<br>SnBr <sup>4</sup> | Trouvé :    |             |             |
|-----------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Étain . . . . . | 26,94                        | 26,55       | 27,27       | 27,10       |
| Brome . . . . . | 73,06                        | 73,24       | 72,53       | 72,82       |
|                 | <hr/> 100,00                 | <hr/> 99,76 | <hr/> 99,80 | <hr/> 99,92 |

La distillation dans le vide et dans l'air ne se fait donc pas de la même façon.

Dans l'air, M. Ladenburg a constaté que le chlorobromure d'étain donnait successivement naissance à :



Dans le vide, j'ai constaté qu'il se produisait :



Il y a donc divergence en ce qui concerne la dernière partie de la distillation. Mais cette divergence n'est qu'apparente. Il suffit en effet de recueillir dans le vide la dernière liqueur entre 85° et 120° et non plus entre 95° et 120°. Il se produit alors, ainsi que je l'ai constaté, un produit dont la composition est très voisine de celle du chlorobromure  $\text{SnClBr}^3$ .

Le mode de décomposition dans le vide ou dans l'air est donc alors exactement le même, et la formule donnée par M. Ladenburg est applicable dans un cas comme dans l'autre.

Ce mode de décomposition peut être modifié de la façon suivante, car nous pouvons faire ici ce que nous avons fait avec le bromiodure d'étain. Il suffit, en effet, de rectifier dans le vide, entre 30° et 40°, le produit  $\text{SnCl}^3\text{Br}$  qui a passé au début entre 50° et 70°, pour avoir, à la distillation du chlorure stannique et comme résidu du chlorure d'étain primitif,  $\text{SnCl}^3\text{Br}^0$ , ou tout au moins un corps dont la composition se rapproche de ce composé.

*Rectification de  $\text{SnCl}^3\text{Br}$  dans le vide.* — 1° Produit distillé entre 30° et 40° :

|              | Calculé<br>$\text{SnCl}^4$ | Trouvé :    |             |             |
|--------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Étain .....  | 45,38                      | 44,52       | 45,02       | 45,27       |
| Chlore ..... | 54,62                      | 55,37       | 54,91       | 54,68       |
|              | <hr/> 100,00               | <hr/> 99,89 | <hr/> 99,93 | <hr/> 99,95 |

2° Résidu :

|              | Calculé<br>$\text{SnCl}^2\text{Br}^2$ | Trouvé :    |             |             |
|--------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Étain .....  | 33,81                                 | 34,51       | 34,49       | 34,67       |
| Chlore ..... | 20,34                                 | 21,64       | 21,85       | 21,08       |
| Brome .....  | 45,85                                 | 43,78       | 43,32       | 44,13       |
|              | <hr/> 100,00                          | <hr/> 99,93 | <hr/> 99,66 | <hr/> 99,88 |

La décomposition finale se fait donc de façon plus simple et de la manière suivante :



## CONCLUSIONS

Avec ce dernier composé se termine l'étude que j'ai entreprise pour l'instant; mais elle n'est pas achevée encore, et mon intention est de la poursuivre pour arriver à des résultats plus étendus.

Je crois devoir, en terminant, donner un résumé de ce travail au cours duquel j'ai pu produire :

I. — Un chlorobromure ferrique anhydre cristallisé,  $\text{Fe}^3\text{Cl}^4\text{Br}^2$ , qui se décompose par la chaleur en brome et en protochlorure de fer, mais qui est volatil sous pression sans décomposition dans une atmosphère de brome.

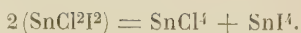
II. — Un chloriodure stannique liquide sur lequel la chaleur exerce une action différente à la pression normale et dans le vide.

Dans l'air il distille deux produits : un qui est liquide et que la rectification dans le vide fait voir comme composé de  $\text{SnCl}^4$  et de  $\text{SnCl}^3\text{I}$  et un deuxième qui est solide et qui n'est autre que le chloriodure  $\text{SnClI}^3$ . Il laisse un résidu de  $\text{SnI}^4$ . De sorte que la décomposition peut être représentée par la formule :



Dans le vide, la décomposition directe est plus simple

et se fait ainsi :



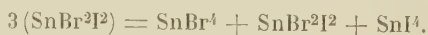
III. — Un bromiodure d'étain cristallisé, dont la décomposition dans l'air à la pression normale se fait de cette façon :



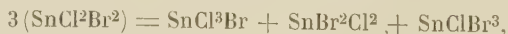
puis dans le vide suivant la formule :



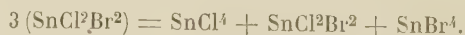
ou, après nouvelle rectification de ces deux produits, dans le vide :



IV. — Enfin, un chlorobromure d'étain, déjà étudié par M. Ladenburg, et au sujet duquel j'ai pu constater que la distillation directe dans l'air ou dans le vide se faisait de la même façon :



ou bien encore, après rectification dans le vide des produits extrêmes :



## BIBLIOGRAPHIE

- C. ZERRENNER. — 1869. — Chlorobromure d'argent (*Berg. und hüttenm. Zeitung*, 28, p. 96).
- F. FIELD. — 1837. — Chlorobromure d'argent (*J. P. Chem.*, 73, p. 408).
- G.-F. RODWELL. — 1881. — Chlorobromure d'argent (*Lond. Roy. Soc. Pr.*, 292).
- G.-F. RODVELL. — Chlorobromure d'argent (*Lond. Roy. Soc. Pr.*, 32, p. 23).
- DOMEYKO. — 1876. — Chloroiodure d'argent et de mercure (*C. R.*, 83, p. 451).
- BECK. — 1876. — Chlorobromure d'argent (*Jahrbüch. Min.*, 1876, p. 162).
- J.-M. MUNRO. — 1886. — Chlorobromure d'argent (*Chem. News*, 53, p. 99).
- KOLBE. — 1869. — Chlorobromure de carbone (*Ann. Chem. und Pharm.*, 54, p. 164).
- FRIEDEL et SYLVA. — 1872. — Trichlorobromure de carbone (*Bull. de la Soc. chim.*, 17, p. 538).
- PATERNO. — 1871. — Tribromochlorure de carbone (*Gazz. Chim. Ital.*, p. 593).
- BOLAS et GROVES. — Tribromochlorure de carbone (*Journ. Chem. Soc.*, (2), 9, p. 773).
- MALAGUTTI. — Chlorobromure de carbone [*Ann. d. Chim.*, (3), 87, p. 14].
- LADENBURG. — 1884. — Chlorobromure d'étain (*Ann. Chem. und Pharm., Supp.*, 8, p. 60).
- PREIS et REYMANN. — 1882. — Chlorobromure d'étain (*Chem. Cent.*, 1882, p. 773).
- OPPENHEIM. — Iodobromure de mercure (*Berichte d. Chem. Ges.*, 1869, p. 571).
- H. KOHLER et HELLEBREKERS. — Chloroiodure de mercure (*Berichte d. Chem. Ges.*, 1879, p. 1187).
- BERTHELOT. — Bromoiodure de mercure (*R. C.*, 94, p. 380).
- — — — — ( — 482).

- M. W. ILES. — Chlorobromure de plomb (*Chem. News*, 43, p. 216).  
H. WICHELHAUS. — 1868. — Chlorobromure de phosphore (*Ann. Chem. und Pharm.*, 4, p. 257).  
G. MOST. — 1880. — Chloriodure de phosphore (*Berichte d. Chem. Ges.*, 1880, p. 2029).  
H. MOISSAN. — 1885. — Fluorobromure de phosphore [*Bull. de la Soc. chim.*, (2), 42, p. 2].  
MENSCHUTKINE. — Oxychlorobromure de phosphore (*Ann. Chem. und Pharm.*, 139, p. 343).  
KAMMERER. — 1868. — Iodochlorure de platine (*Ann. Chem. und Pharm.*, 148, p. 329).  
FRIEDEL et SYLVA. — 1869. — Chlorobromure de silicium (*Ann. de Phys.*, 23, p. 434, et 27, p. 424).  
J.-S. REYNOLDS. — 1887. — Chlorobromure de silicium (*Chem. Soc. J.*, 51, p. 590).  
CLASSEN. — Électrolyse du tétrachlorure d'étain (*Berichte d. Chem. Ges.*, 21, p. 2904).  
BERGLUND. — Séparation du brome et du chlore (*Zeits. fur anal. Chem.*, 24, p. 184).

Vu, bon à imprimer :  
Le Président de la thèse,  
E. JUNGFLEISCH.

Vu :  
Le Directeur de l'École,  
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :  
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,  
GRÉARD.

---

---

TOURS

IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES

6, Rue Gambetta, 6

---



